

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 559 775

②1 N° d'enregistrement national :

84 02459

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 L 51/06, 23/02; C 08 K 5/00, 5/09 // B 29 C
47/06, 65/64; (C 08 K 5/00, 5:09, 5:54).

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17 février 1984.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : NESTE OY. — FI.

⑦2 Inventeur(s) : Krister Bergström et Leena Piitulainen.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 34 du 23 août 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.

⑤4 Polyoléfine avec de bonnes propriétés d'adhérence.

⑤7 L'invention concerne une polyoléfine modifiée ayant de
bonnes propriétés d'adhérence vis-à-vis des métaux et des
surfaces de matériaux contenant des groupes polaires.

Cette polyoléfine contient 80-99,8 % de polyoléfine (PEbd,
PElbd, PEhd, PP ou leurs copolymères ou mélanges de poly-
mères), 0,01-10 % d'alcoxysilane et 0,01-10 % d'acide car-
boxylique pour améliorer les propriétés d'adhérence. L'alcoxysi-
lane est greffé à la polyoléfine à l'aide d'un initiateur de
radicaux libres ou l'alcoxysilane est ajouté à la polyoléfine sans
greffage. L'acide carboxylique est l'acide stéarique, myristique,
bénénylique, oléique, linoléique, linoléinique ou ricinoléique.

L'alcoxysilane est le vinyltriméthoxysilane, le vinyltriéthoxysi-
lane, le vinyltris(bétaméthoxyéthoxy)silane ou le gammaméthac-
ryloxypropyl-triméthoxysilane.

FR 2 559 775 - A1

Polyoléfine avec de bonnes propriétés d'adhérence.

La présente invention concerne une polyoléfine modifiée avec de bonnes propriétés d'adhérence vis-à-vis des métaux et vis-à-vis des surfaces de substances contenant des
5 groupes polaires.

Les inconvénients connus des polyoléfines, telles que le polyéthylène et le polypropylène, comprennent le fait que leur aptitude à adhérer aux métaux et aux polymères polaires est médiocre. Des tentatives ont été faites pour
10 améliorer l'adhésivité par nombre de méthodes différentes. Comme exemples on peut citer le traitement de la surface des polyoléfines avec de l'acide, avec une flamme ou avec une décharge couronne, ou en utilisant des adhésifs tels que des copolymères éthylène/acide acrylique interposés entre la
15 polyoléfine et le substrat en question. L'adhésivité des polyoléfines aux polymères polaires a été également améliorée en leur ajoutant un polymère ayant une bonne adhérence ou en copolymérisant le polyéthylène avec des comonomères contenant des groupes fonctionnels.

20 Des groupes fonctionnels conférant une meilleure adhésivité peuvent également être obtenus en greffant divers composés polaires aux chaînes de polyoléfines, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs dérivés (par exemple des sels), et l'anhydride de l'acide maléique.

25 L'observation a été faite dans la demande de brevet finlandaise n° 813 385 qu'il est aussi possible en greffant des silanes avec des polyoléfines d'obtenir une bonne adhérence aux métaux (par exemple l'aluminium) et aux plastiques polaires (par exemple les polyesters et les polyamides).
30 Une polyoléfine modifiée par un silane peut être obtenue à partir du polyéthylène haute pression (PEbd), du polyéthylène

basse pression (PEhd, PELbd) du polypropylène (PP) ou de leurs copolymères et à partir de mélanges homopolymère/copolymère en leur ajoutant 0,01-10% en poids d'alcoxysilane insaturé et 0,01-0,5% en poids d'un initiateur de radicaux.

- 5 Le greffage peut se produire avant en liaison avec l'étape de traitement.

Le silane à greffer sur la polyoléfine peut être tout alcoxysilane insaturé qui répond à cet objectif. Tels sont par exemple le vinyltriméthoxysilane, le vinyl-
10 triéthoxysilane, le vinyltris(bétaméthoxyéthoxy)silane, ou le gammaméthacryloxypropyltriméthoxysilane. Il est possible pour les initiateurs de radicaux d'utiliser toute substance qui forme des radicaux à la température de traitement mais non pas à l'étape d'homogénéisation dans la fabrication du
15 composé. De telles substances sont par exemple des composés peroxydiques, tels que le dicumylperoxyde.

Des alcoxysilanes hydrolysables ont été développés initialement pour améliorer la miscibilité des polymères et des charges minérales (pour servir d'agents de
20 pontage). Dans le cas présent les groupes alcoxy des silanes sont hydrolysés en groupes hydroxy et ensuite il s'ensuit la condensation avec les groupes hydroxyle sur la surface des charges. En plus des groupes alcoxy il y a un groupe (il y a des groupes) ayant une composition chimique telle
25 qu'il est (ils sont) tout à fait miscible(s) avec le polymère. Etant donné que les groupes alcoxy- des silanes se condensent sous l'effet de l'eau (et d'un catalyseur, par exemple le dilaurate dibutylstannique), on a commencé à utiliser les silanes dans les techniques de réticulation. Cette idée est
30 basée sur le fait qu'un alcoxysilane insaturé est greffé sur le polymère à l'aide d'un peroxyde, et la réticulation ne se produit pas avant l'achèvement du produit fini, à l'aide d'eau ou de vapeur. Il est possible de cette façon de façonner le polymère à haute température sans risque de réticulation,
35 et l'étape de réticulation est également moins onéreuse en ce

qui concerne à la fois la dépense en énergie et les investissements. Lorsque les silanes sont utilisés pour la réticulation, un catalyseur de condensation doit toujours être présent. Dans le système de Dow Corning, des mélanges de
5 deux polymères (PEbd et PEhd greffés avec un silane contenant un catalyseur) sont ajoutés dans une extrudeuse de câble classique, tandis que dans le système de Maillefer tous les composants de la matière première sont ajoutés directement dans une extrudeuse de câble de conception spéciale, dans
10 laquelle le greffage a lieu. On a noté à propos de la fabrication des câbles que certaines marques de PEbd greffés avec des silanes adhèrent à l'aluminium.

Cependant, certains inconvénients sont liés à l'utilisation dans le greffage d'initiateurs ou formateurs
15 de radicaux tels que des peroxydes. Les peroxydes provoquent la réticulation également en plus du greffage, grâce à quoi l'indice de fluidité à l'état fondu baisse et des gels sont formés. Ceci constitue un réel inconvénient dans les applications de pellicules. Si on pouvait faire abstraction des
20 peroxydes dans leur ensemble dans la formulation des polyoléfinés et si des caractéristiques d'adhérence convenables vis-à-vis des métaux et des plastiques polaires pouvaient toutefois être atteintes, un avantage important pourrait être acquis dans les applications de pellicules.

25 Le but de l'invention est de fournir une polyoléfine modifiée contenant du silane ayant de bonnes propriétés d'adhérence vis-à-vis des métaux et des plastiques polaires et dans laquelle le silane doit être nécessairement greffé sur la polyoléfine en utilisant des formateurs de radicaux. La poly-
30 oléfine modifiée de l'invention est caractérisée en ce qu'elle contient 80-99,8 % de polyoléfine (PEbd, PEIbd, PEhd, PP ou des copolymères ou leurs mélanges), 0,01-10 % d'alcoxysilane et 0,01-10 % d'acide carboxylique dans le but d'améliorer les propriétés d'adhérence.

35 Le greffage avec du silane améliore en soi

l'adhérence d'une polyoléfine aux métaux et aux plastiques polaires. Même dans le cas où le silane n'a pas été greffé, c'est-à-dire où le peroxyde a été omis, on peut obtenir une adhérence convenable aux polyamides et polyesters. La possibilité d'omettre le peroxyde est un avantage majeur du point de vue de la fabrication et des autres caractéristiques du produit final.

La polyoléfine modifiée de l'invention peut être fabriquée à partir du polyéthylène haute pression (PEhd), du polyéthylène basse pression (PEhd, PEld), du polypropylène (PP) ou à partir de leurs copolymères ou à partir de mélanges de leurs homopolymères et copolymères.

Lorsqu'une adhésivité extrêmement bonne est requise et lorsque des gels ne constituent pas un inconvénient (revêtement de métaux, produits teints ou produits à paroi épaisse), les alcoxysilanes peuvent être greffés sur la chaîne de polyoléfine en utilisant 0,01-0,5 % en poids d'un formateur de radicaux (tel que le peroxyde de dicumyle). Le greffage peut avoir lieu avant l'étape de traitement ou en liaison avec elle. Lorsque du silane est greffé sur une chaîne de polyoléfine, l'alcoxysilane peut contenir un groupe insaturé. Les silanes de ce genre sont, par exemple, le vinyltriméthoxysilane, le vinyltriéthoxysilane, le vinyltris(béta-méthoxyéthoxy)silane ou le gammaméthacryloxypropyltriméthoxysilane.

L'acide gras à longue chaîne peut être n'importe quel acide gras ayant une chaîne hydrocarbonée de longueur supérieure à cinq atomes de carbone. Il peut être saturé, insaturé, polyinsaturé, ramifié ou substitué. Ce groupe comprend par exemple l'acide myristique, l'acide stéarique, l'acide béhénylique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide ricinoléique.

On a noté à propos de la demande de brevet FI N° 813 385 qu'une polyoléfine greffée avec un silane ne doit pas être traitée trop longtemps à des températures

élevées. On a trouvé que les propriétés d'adhérence peuvent être optimisées en ce qui concerne la température et le temps de séjour dans l'extrudeuse. Le traitement thermique de la polyoléfine greffée avec un silane peut être réduit au
5 minimum en laissant le greffage se produire seulement au stade de la transformation. Il est possible de dissoudre le formateur de radicaux dans le silane et d'effectuer le mélange de la polyoléfine, du silane et du radical ou de préparer tout d'abord un composé à une température si basse qu'aucun
10 greffage n'a lieu. Lorsque la polyoléfine greffée avec un silane contient un acide gras à longue chaîne, les propriétés d'adhérence dépendent de la même manière de la température et du temps de séjour dans l'extrudeuse. Egalement en l'absence de peroxyde les propriétés adhésives des mélanges de poly-
15 oléfine, silane et acide gras dépendent de la température de l'extrudeuse et du temps de séjour. Plus le temps de séjour est faible, meilleures sont les propriétés adhésives. Cependant, lorsqu'on assemble les couches plastiques, la température doit être aussi élevée que possible et le temps de
20 séjour à haute température et haute pression aussi long que possible de manière qu'une adhérence suffisante puisse être obtenue.

La polyoléfine modifiée de l'invention peut être utilisée de diverses façons dans des applications dans
25 lesquelles une bonne adhérence aux polyamides et à d'autres matériaux contenant des groupes polaires est impliquée. Parmi de telles utilisations on peut mentionner par exemple le revêtement de tubes et de bouteilles en polyamide directement avec la polyoléfine modifiée, ou l'utilisation de la
30 polyoléfine modifiée comme couche intermédiaire ou adhésive lorsqu'on revêt des tubes, bouteilles ou autres objets en polyamide. En outre, il peut être mentionné l'utilisation de polyoléfine selon l'invention comme pellicule qui colle aux polyamides et à d'autres surfaces polaires et, de plus à la
35 polyoléfine elle-même. On peut aussi envisager des pellicules

multiples coextrudées, telles que des combinaisons de pellicules de polyamide et de polyoléfine modifiée, et des pellicules composites de polyamide, polyoléfine modifiée et polyoléfine ordinaire. Il est par conséquent clair que la polyoléfine modifiée de l'invention peut être appliquée comme telle ou comme revêtement d'autres pellicules ou comme agent adhésif entre d'autres pellicules, selon l'objectif dans chaque cas particulier. Des tubes, feuilles ou autres objets en aluminium, acier et autres métaux peuvent être revêtus avec la polyoléfine modifiée de l'invention, ou elle peut être utilisée comme substance intermédiaire. Dans ces exemples le silane doit être habituellement greffé à la polyoléfine.

L'invention est décrite plus minutieusement dans les exemples non limitatifs suivants. A partir de polyoléfines modifiées par un silane, on a réalisé des bandes avec une extrudeuse Brabender ayant un diamètre de vis de 19 mm, longueur de 20 L/D et un taux de compression de 3/1. La température dans l'extrudeuse était de 120-130-140°C et la vitesse de la vis était de 30 tours par minute. Le temps de séjour était alors de 110 secondes. L'influence de la température (120-150-170°C ; 130-170-200°C) et du temps de séjour (110 s - 250 s) sur l'adhérence a été également étudiée. Les polyoléfines utilisées dans les essais étaient le polyéthylène PEbd de Neste Oy (indice de fluidité à l'état fondu = 4 g/10 mn, densité = 0,922 g/cm³), le PEhd de marque HOSTALEN GD7255, fabriqué par Hoechst (indice de fluidité à l'état fondu = 5 g/10 mn, densité = 0,955 g/cm³) et l'EVA de marque ESCORENE ULTRA 00220 de ESSO (indice de fluidité à l'état fondu = 2 g/10 mn, densité = 0,941 g/cm³, teneur en acétate de vinyle = 20 %). Le peroxyde de dicumyle (PDC) était utilisé comme formateur de radicaux, et comme silane étaient utilisés le vinyltriméthoxysilane (VTMO) et le vinyltris(bétaméthoxyéthoxy)silane (VTMOEO). Les acides gras à longues chaînes étaient l'acide myristique, l'acide stéarique et l'acide bénylique.

Les bandes ont été comprimées en feuilles de 1 mm d'épaisseur à 140°C. Ensuite, on a comprimé ensemble à 210°C une pellicule polyamide (PA-6), une feuille de polyoléfine modifiée par un silane et une feuille d'aluminium ; dans le cas du PEhd ceci était aussi réalisé à 250°C. L'assemblage par pressage a été également réalisé avec une feuille de polyester (PET) et une feuille d'acier à 180°C et 210°C. En liaison avec l'assemblage sous pression, on a fait un préchauffage pendant 90 s, on a monté la pression en 30 s et on l'a maintenue au niveau de la pression d'assemblage (20 bars) pendant 40 s. Dans les échantillons ainsi fabriqués, on a découpé cinq prises d'essais, qui avaient 20 mm de largeur et 125 mm de longueur. Les échantillons ont été conservés pendant trois jours à 23°C et 50 % de H.R. La résistance à la traction reflétant l'adhérence a été assurée avec un dispositif pour apprécier la tension Instron, en employant une vitesse de traction de 100 mm/mn. La force requise pour séparer les différentes couches pouvait être lue à partir de la courbe donnée par l'enregistreur, et l'adhérence pouvait être calculée en Ncm^{-1} à partir de la courbe.

EXEMPLE 1

On a étudié l'effet de l'acide stéarique sur l'adhésivité aux polyamides du PEbd greffé avec du vinyltriméthoxysilane. L'initiateur de radicaux utilisé dans l'étape de greffage était 0,05% de peroxyde de dicumyle (DCP).

Le tableau 1 ci-dessous montre que des additions même mineures d'acide stéarique améliorent nettement l'adhérence aux polyamides. L'adhérence augmente avec l'accroissement de la quantité d'acide stéarique de 1 à 2 %, après quoi il n'y a plus d'amélioration de l'adhérence, ou effectivement une réduction.

TABLEAU 1

Influence de l'acide stéarique sur l'adhérence aux polyamides du PEbd greffé avec le vinyltriméthoxysilane (VTMO).
Le peroxyde de dicumyle (DCP) utilisé comme peroxyde.

Essai	VTMO (%)	DCP (%)	Rapport molaire DCP/VTMO	Acide stéarique (%)	Adhérence (N/cm)
1	2,5	0,02	0,005	-	5,0
2	2,5	0,02	0,005	0,05	7,8
3	2,5	0,02	0,005	0,10	8,5
4	2,5	0,02	0,005	1	12,8
5	2,5	0,02	0,005	2	11,3
6	2,5	0,02	0,005	3	9,7
7	3,0	0,05	0,010	-	8,5
8	3,0	0,05	0,010	0,05	9,0
9	3,0	0,05	0,010	0,10	9,1
10	3,0	0,05	0,010	1	14,4
11	3,0	0,05	0,010	2	16,3
12	3,0	0,05	0,010	3	12,5

EXEMPLE II

On a étudié l'influence de l'acide stéarique sur l'adhérence du polyéthylène au polyamide dans le cas où le silane n'était pas du tout greffé à la chaîne de polyéthylène. Le tableau 2 ci-dessous révèle qu'une petite quantité d'acide stéarique améliore l'adhérence au polyamide du polyéthylène modifié par le vinyltriméthoxysilane. La température de l'extrudeuse doit être relativement basse ; ceci peut être dû au fait que le VTMO s'évapore si la température est excessive (120°C de point d'ébullition). Le temps de séjour dans l'extrudeuse devait être également relativement court (2-3 minutes).

On peut encore lire dans le tableau 2 que l'acide stéarique seul ou le VTMO seul n'entraîne aucune amélioration

dans l'adhérence au polyamide : les deux composants doivent être présents (lorsqu'aucun greffage n'a été appliqué).

TABLEAU 2

Influence de l'acide stéarique sur l'adhérence au polyamide
5 du PEbd mélangé avec le vinyltriméthoxysilane.
Aucun peroxyde utilisé.

	Essai	VIMO (%)	Temp. finale de l'extrudeuse (°C)	Temps de séjour dans l'extrudeuse (s)	Acide stéarique (%)	Adhérence (N/cm)
10	13	3,0	140	110	0,5	0
	14	3,0	140	210	0,5	0
	15	3,0	140	250	0,5	0
	16	3,0	140	110	1,0	6,8
15	17	3,0	140	210	1,0	3,6
	18	3,0	140	250	1,0	1,4
	19	3,0	170	110	1,0	0
	20	3,0	200	110	1,0	0
20	21	-	140	110	1,0	0
	22	3,0	140	110	-	0

EXEMPLE III

On a étudié l'influence exercée sur l'adhérence,
25 au polyamide et à l'aluminium par diverses polyoléfines,
divers silanes et acides gras à longue chaîne. De tels
échantillons ont été réalisés dans lesquels le silane était
greffé à la polyoléfine et qui contenaient ou ne contenaient
pas d'acide gras. De plus il y a des échantillons auxquels on
30 a ajouté du silane et un acide gras mais pas de peroxyde.

Les résultats indiqués dans le tableau 3 ci-dessous illustrent l'effet de l'amélioration de l'adhésion
d'un acide gras à longue chaîne. Ceci est évident avec une
clarté particulière dans le cas du PEhd, qui n'a aucune
35 adhérence aux polyamides ou à l'aluminium lorsqu'il est

greffé avec un silane. Une bonne adhérence aux polyamides a été obtenue par addition d'acide stéarique (1 %) et une adhérence presque aussi bonne même dans le cas dans lequel le peroxyde a été laissé de côté. Cependant, aucune amélioration de l'adhérence à l'aluminium n'a été obtenue dans ce cas.

5 TABLERAU 3 : Influence des acides gras sur l'adhérence aux polyamides et à l'aluminium de polyoléfines mélangées avec un alcoxysilane.

Essai	Poly- mère	Silicane %	DPC %	Acide gras	Tempé- rature de pressage (°C)	Adhérence PA	(N/cm) Al
10	23	LDPE	3Z VTMOEO	0,05 -	210	9,6	19,2
	24	LDPE	3Z VTMOEO	0,05 1Z Acide stéarique	210	18,1	1,2
	25	LDPE	3Z VTMOEO	- 1Z Acide stéarique	210	1,1	0
	26	HDPE	3Z VTMO	0,05 -	210/250	0/11	0/13
15	27	HDPE	3Z VTMO	0,05 1Z Acide stéarique	210/250	30,5/51,3	0/1,1
	28	HDPE	3Z VTMO	- 1Z Acide stéarique	210/250	32,1/52,6	0/0
	29	EVA	3Z VTMO	0,05 -	210	35,2	72,3
	30	EVA	3Z VTMO	0,05 1Z Acide stéarique	210	86,3	91,7
	31	EVA	3Z VTMO	- 1Z Acide stéarique	210	1,0	0
20	32	LDPE	3Z VTMO	0,05 1Z Acide myristique	210	14,3	0
	33	LDPE	3Z VTMO	- 1Z Acide myristique	210	6,0	0
	34	LDPE	3Z VTMO	0,05 1Z Acide béhénylique	210	12,6	1,7
	35	LDPE	3Z VTMO	- 1Z Acide béhénylique	210	0,2	0

25 EXEMPLE IV

On a fait une étude dans cet exemple du type de valeurs d'adhérence obtenues en mélangeant ensemble le PEbd, le VTMO et l'acide stéarique dans un cas et le peroxyde de dicumyle dans un cas, dans un mélangeur "Buss-Co-Kneader PR 46" à basse température (au-dessous de 125°C). On a fait 20 kg de chaque formulation. On a comprimé des feuilles de la manière décrite, la température de pressage pour l'assemblage étant de 210°C, et on a testé l'adhérence aux polyamides et à l'aluminium. On a conservé également les échantillons

30 assemblés en sandwich dans de l'eau bouillante pendant une

35

heure, puis on a encore testé l'adhérence.

- Avec le PEbd modifié et le polyamide, on a réalisé également une coextrusion de deux couches par la méthode de soufflage de pellicule. La température finale du
- 5 PEbd modifié par le silane était de 190°C et celle du polyamide, 240°C, et les polymères fondus combinés dans l'ajutage. Etant donné qu'il y avait relativement peu de PEbd modifié par le silane et que la ligne de coextrusion était plutôt primitive, il a été difficile d'obtenir des
- 10 conditions uniformes et des pellicules d'épaisseur uniforme. Cependant, on a pu faire à partir de ces films l'observation qu'en utilisant 3 % de VTMO et 1 % d'acide stéarique dans le PEbd on a atteint une si bonne adhérence à la couche de polyamide que les couches ne pouvaient être séparées. Il est
- 15 aussi noté qu'aucun gel ne s'est formé dans le PEbd modifié de cette manière. Au contraire, les formulations qui contenaient du peroxyde de dicumyle ont donné naissance à des gels, et l'adhérence était plus faible. Les conditions dans lesquelles les couches de polymères ont été rendues jointives
- 20 (dans ce cas le polyamide est également à l'état fondu) ont eu un effet puissant sur les propriétés d'adhérence des polyoléfines modifiées avec différents silanes. Lorsque des composés sandwich ont été également comprimés à partir de marques modifiées équivalentes avec un polyamide et avec
- 25 l'aluminium, on a obtenu des résultats qui sont semblables à ceux déjà mentionnés. L'acide stéarique a amélioré l'adhérence au polyamide de la polyoléfine greffée avec le VTMO, et on a également atteint une adhérence inférieure cependant assez bonne en utilisant le VTMO et l'acide stéarique sans peroxyde.
- 30 Dans ce cas on a obtenu également une adhérence à l'aluminium. Lorsqu'on a fait bouillir dans l'eau pendant une heure les échantillons sandwich comprimés, on a obtenu également des résultats semblables, bien que l'adhérence fut légèrement plus faible.

TABLEAU 4

Les mélanges PEbd/VTMO/acide stéarique préparés avec le Buss-Co-Kneader PR 46, et leurs adhérences aux polyamides et à l'aluminium.

Essai	VTMO (Z)	DCP (Z)	Acide stéarique (Z)	Adhérence PA	(N/cm) Al	Comportement dans l'essai d'extrusion	Séries d'adhérence
10							
36	3	0,05	-	9,5/5,3	14,6/9,6	Gels	III
37	3	0,05	1	13,5/9,0	12,2/11,0	Gels	II
38	3	-	1	5,8/1,7	2,8/2,7	Pas de gel Les couches n'ont pas pu être séparées	I
15							

x) Conservé dans l'eau bouillante pendant 1 heure.

20 EXEMPLE V

On a étudié l'adhérence dans le cas où on presse le PEbd modifié avec du VTMO et de l'acide stéarique sur du polyester (PEt) et de l'acier. On a utilisé deux températures différentes dans l'étape de pressage (180°C et 210°C). Le tableau 5 ci-dessous révèle qu'on a obtenu une bonne adhérence à la fois au polyester et à l'acier en greffant le VTMO au PEbd. L'abaissement de la température de pressage à 180°C a entraîné une réduction des adhérences, mais elles étaient encore assez bonnes. Par addition d'acide stéarique, les adhérences à la fois au polyester et à l'acier ont été réduites, et lorsque de plus le peroxyde a été omis, elles étaient même encore diminuées.

TABLEAU 5

Effet de l'acide stéarique sur l'adhérence au PEbd mélangé ou greffé avec du vinyltriméthoxysilane (VTMO).

5	Essai	VTMO (Z)	Rapport molairo DCP/VTMO	Acide stéarique (%)	Adhérence (N/cm)			
					PET		FE	
					180°C	210°C	180°C	210°C
10	39	3	0,010	-	4,2/10,3		9,6/19,2	
	40	3	0,010	1	0 / 4,6		0 / 1,2	
	41	3	-	1	0 / 1,7		0 / 0	

EXEMPLE VI

- 15 Dans cet exemple on a étudié le pressage (ou pression) avec le polyester (PET) et avec l'acier de l'EVA modifié avec le VTMO et l'acide stéarique. On a utilisé deux températures de pressage différentes (180°C et 210°C). Le tableau 6 révèle qu'en greffant du VTMO à l'EVA on obtient
- 20 une très bonne adhérence à la fois au polyester et à l'acier. Les adhérences ont diminué en abaissant la température de pressage à 180°C mais étaient tout aussi excellentes. Lorsque l'acide stéarique a été ajouté, l'adhérence à la fois au polyester et à l'acier a été affaiblie, et lorsque de plus
- 25 le peroxyde a été omis dans la formulation, on a trouvé des valeurs d'adhérence encore plus faibles. Lorsque le polymère de base était l'EVA, on a obtenu de meilleures adhérences que dans le cas du PEbd avec toutes les formulations.

TABLEAU 6

Effet de l'acide stéarique sur l'adhérence à l'acier et au polyester de l'EVA (ESCORENE UL 00220, 20 % VA) mélangé ou greffé avec le vinyltriméthoxysilane (VTMO).

Expé- rien- ce	VTMO (%)	Rapport molaire DCP/VTMO	Acide stéarique (%)	Adhérence (N/cm)				
				PET		FE		
				180°C	210°C	180°C	210°C	
10	42	3	0,010	-	42,3	147,1	17,3	96,2
	43	3	0,010	1	18,3	38,1	2,1	4,2
	44	3	-	1	0	3,4	0	2,3

15 EXEMPLE VII

On a étudié l'adhérence de deux marques commerciales de matières plastiques adhésives (Plexar P-1 et Surlyn A 1650) aux polyamides, à l'aluminium, aux polyesters et à l'acier, avec une température de pressage de 210°C. Les résultats du tableau 7 révèlent que le Plexar P-1 fournit une meilleure adhérence à ces matériaux que le Surlyn A 1650. Ces marques sont également caractérisées par une excellente adhérence aux métaux, particulièrement à l'acier. Les adhérences au polyester, à nouveau sont plus faibles que celles au polyamide. Les adhérences aux matières plastiques polaires sont d'un ordre tel qu'on peut obtenir les mêmes résultats en modifiant les polyoléfines avec des silanes et des acides gras à longue chaîne.

TABLEAU 7

30 Adhérence aux polyamides, à l'aluminium, aux polyesters et à l'acier de marques de polymères concurrentes.

			Adhérence (N/cm)			
Expérience	Marque	Polyamide	Aluminium	Polyester	Acier	
35	45	Plexar P-1	18,1	29,8	10,4	68,5
	45	Surlyn Al 650	11,3	17,5	2,3	23,2

EXEMPLE VIII

- Etant donné que les polyoléfines modifiées avec des silanes comme enseigné par l'invention sont utilisées par exemple comme couche adhésive dans la coextrusion, des
- 5 bandes coextrudées ont été préparées comme suit.

- Les formulations indiquées ci-dessous ont été réalisées avec une extrudeuse Brabender sous la forme de mélanges secs avec un profil de température 120°C, 150°C, T°C avec une vitesse de vis de 30 tours/mn, et dans l'extru-
- 10 deuse à deux couches on a fait avancer avec de l'azote gazeux, le plastique polaire (copolymère-polyamide -6 ou EVAL-F éthylène/alcool vinylique) à T°C de sorte que la polyoléfine modifiée avec le silane et la matière plastique polaire se sont combinées 1 cm avant la sortie de l'ajutage de bandes.
- 15 Les caractéristiques d'adhérence des bandes coextrudées ont été examinées ensuite dans un appareillage à tester la tension Instrom, les résultats étant rassemblés dans le tableau 8.

TABLEAU 8

Adhérence de bandes coextrudées

Test	Qualité 1	Qualité 2	T (°C)	Adhérence (N/cm)
45	PEbd + 3% VTHO + 0,05% DCP + 1% d'acide isostéarique	PA-6	250	f
46	PEbd + 3% VTHO + 0,05% DCP + 1% Edenor UKD	PA-6	250	14,9
47	PEbd + 3% VTHO + 0,05% DCP + 1% Edenor C 6 R	PA-6	250	13,8
48	PEbd + 3% VTHO + 0,05% DCP	PA-6	250	5,2
49	PEbd + 3% VTHO + 0,05% DCP + 0,1% H ₂ O	PA-6	250	1
50	PEbd + 3% VTHO + 0,05% DCP + 0,2% dilaurate dibutyl étain	PA-6	250	1
51	PEbd + 3% VTHO + 1% d'acide adipique	PA-6	250	3,1
52	PEbd + 1,5% VTHO + 0,02% DCP + 0,05% d'acide isostéarique	EVAL-F	210	f
53	Sioplas E	PA-6	250	1

f = les couches plastiques ne pouvaient pas être séparées

l = les couches plastiques étaient complètement séparées
Edenor UKD conjugué C₁₈, qualité technique d'acide gras de

5 Henkel

Edenor C 6 R C₆, qualité technique d'acide gras de Henkel
EVAL-F = copolymère éthylène/alcool vinylique, Kuraray.

Le tableau 8 révèle que l'acide carboxylique améliore les propriétés adhésives de la polyoléfine
10 modifiée par un silane également dans la coextrusion avec une matière plastique polaire. Ce test est plus important dans les conditions réelles en ce sens que la durée de pressage est très courte mais la température élevée.
Avec l'acide isostéarique l'adhérence obtenue de cette façon
15 est si bonne qu'elle ne peut être mesurée. Avec d'autres acides on obtient également de l'adhérence, même lorsque le silane n'a pas été greffé. L'exemple démontre également comment l'hydrolyse du silane greffé empêche la formation de l'adhérence. L'hydrolyse du silane est accélérée lorsque
20 l'eau et/ou un catalyseur de condensation est présent, et le silane déjà greffé (Sioplas E) est facilement hydrolysé.

REVENDECATIONS

1. Polyoléfine modifiée avec de bonnes propriétés d'adhérence vis-à-vis des métaux et vis-à-vis des surfaces de matériaux contenant des groupes polaires, caractérisée en
5 ce qu'elle contient 80-99,8 % de polyoléfine (PEbd, PELbd, PEhd, PP ou leurs copolymères ou mélanges de polymères), 0,01-10 % d'alcoxysilane et 0,01-10 % d'acide carboxylique pour améliorer les propriétés adhésives.
2. Polyoléfine selon la revendication 1,
10 caractérisée en ce que l'alcoxysilane a été greffé à la polyoléfine d'une manière connue en soi à l'aide d'un formateur de radicaux libres.
3. Polyoléfine selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'alcoxysilane a été ajouté à la
15 polyoléfine sans greffage.
4. Polyoléfine selon l'une quelconque des revendications 1-3, caractérisée en ce que l'acide carboxylique est composé d'une chaîne d'hydrocarbure saturée insaturée, ou polyinsaturée ou d'un dérivé de celui-ci.
- 20 5. Polyoléfine selon l'une quelconque des revendications 1-4, caractérisée en ce que l'acide carboxylique est l'acide caproïque, l'acide laurique, l'acide laurooléique, l'acide myristique, l'acide stéarique, l'acide isostéarique, l'acide oléique, l'acide ricinoléique, l'acide
25 linoléique, l'acide linolénique, l'acide bénylique, l'acide érucique, l'acide adipique, l'acide azélaïque.
6. Polyoléfine selon l'une quelconque des revendications 1-5, caractérisée en ce que l'alcoxysilane est le vinyltriméthoxysilane, le vinyltriéthoxysilane, le
30 vinyltris(bétaméthoxyéthoxy)silane ou le gammaéthacryloxypropyltriméthoxysilane.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.